



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 08 109.7

Anmeldetag: 26. Februar 2003

Anmelder/Inhaber: Wolff Cellulosics GmbH & Co KG, Walsrode/DE

Bezeichnung: Wasserdispersierbare Polysaccharidderivate mit vermindertem Glyoxalgehalt und ein Verfahren zur Absenkung des Glyoxalgehalts in glyoxalvernetzten Polysaccharidderivaten

IPC: C 08 B 11/20

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'K. F. Lang', written over a rectangular stamp that contains the word 'Lang'.

**Wasserdispersierbare Polysaccharidderivate mit vermindertem Glyoxalgehalt
und ein Verfahren zur Absenkung des Glyoxalgehalts in glyoxalvernetzten
Polysaccharidderivaten**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft glyoxalvernetzte Polysaccharidderivate, wie z.B. Celluloseether, mit verminderten Gehalt an ungebundenem Glyoxal und ein Verfahren zur Absenkung des ungebundenen Glyoxals in diesen Polysaccharidderivaten.

10

Bei einer Vielzahl von technischen Verfahren ist es notwendig, mehrere Komponenten in fester oder flüssiger Form in Anwesenheit von Polysaccharidderivaten, wie z.B. Celluloseethern zu lösen, zu dispergieren oder zu emulgieren.

15

Ein nicht behandeltes Polysaccharidderivat, wie z.B. ein Celluloseether ist jedoch meist nur unter hohem Aufwand zu lösen, zu dispergieren oder zu emulgieren, da sich beim Einbringen in eine wässrige oder wasserhaltige Lösung auf der Oberfläche der Polymer-Teilchen eine Gelschicht bildet, durch die das Wasser nur langsam ins innere des Polymers vordringen kann. Zudem neigen die angequollenen, mit einer Gelschicht überzogenen Teilchen zur Agglomeration, so dass sich Klumpen bilden und die homogene Verteilung der übrigen Komponenten nur durch Zeit- und Energieintensive Mischvorgänge ermöglicht wird.

20

Die Aufgabe, Celluloseether klumpenfrei zu lösen, zu dispergieren oder zu emulgieren wird z.B. durch die Behandlung mit Dialdehyden, wie z.B. Glyoxal, gelöst.

25

Beispiele für Verfahren, die eine verbesserte Löslichkeit durch die Verwendung von Dialdehyden erreichen, sind US-A-2 879 268, US-A-3 297 583, DE-AS-1 719 445 bzw. DE-OS-1 518 213 zu entnehmen. Andere Polysaccharide können ebenfalls nach Behandlung mit Glyoxal einfacher in Lösung gebracht werden, z.B. Xanthangummi (Beschrieben in der US 4 041 234).

30

Bei Bedarf kann mit Glyoxal eine um einige Minuten verzögerte Löslichkeit eingestellt werden: Bei Verwendung ausreichend großer Mengen des Dialdehydes ist der behandelte Celluloseether zunächst in Wasser unlöslich und löst sich erst nach einiger Zeit klumpenfrei auf. In dieser Zeit können weitere Komponenten hinzugegeben werden, so dass nach der vollständigen Lösung des Celluloseethers eine
5 homogene Lösung, Dispersion oder Emulsion vorliegt. Der Lösungsvorgang kann durch die Erhöhung des pH-Wertes beschleunigt werden („Cellulose Ethers“, Kapitel 3.2.5, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany).

10 Nach dem in US 3 356 519 beschriebenen Verfahren werden schwache Basen, z.B. Natriumtetraborat als Additiv zu glyoxalvernetzten Celluloseethern gegeben, um den pH Wert der Polymere zu erhöhen und damit die Zeit bis zur vollständigen Lösung dieser Substanzen abzusenken. Ein solcher Effekt auf die Lösezeit ist aber in dem erfindungsgemäßen Verfahren unerwünscht und kann durch das Zufügen von Säuren
15 unterdrückt werden. In der US 3 356 519 werden ausschließlich mit 0,1-0,2 Gew.-% Glyoxal oberflächenbehandelte Celluloseetherpulver oder -granulate erwähnt, während das erfindungsgemäße Verfahren wasserlösliche Polymere betrifft, die mit mehr als 0,2 Gew.-% Glyoxal zur Reaktion gebracht wurden. Im Unterschied zur
20 Lehre der US 3 356 519 wurde gefunden, dass die erfindungsgemäß behandelten Polysaccharidderivate sich auch bei dem bevorzugten pH-Wert in der Nähe des Neutralpunktes klumpenfrei in Lösung bringen lassen. Im Gegensatz zur US 3 356 519 wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren das Natriumtetraborat nicht in fester Form nach der Mahlung des Celluloseethers zugegeben, sondern ein wasserlösliches Borat in gelöster Form, bevorzugt vor der Mahlung, so dass eine innige
25 Vermischung der Methylcellulose mit dem wasserlöslichen Borat erfolgt. Wird nach der Lehre der US 3 356 519 (Spalte 2, Zeilen 23 – 26; Beispiel 1) Natriumtetraborat in fester Form zugegeben, so ist eine Wechselwirkung zwischen Glyoxal und Natriumtetraborat, die eine Voraussetzung zur Erzielung der in diesem Patent
30 beschriebenen unerwarteten Effekte ist, nicht möglich. Erfindungsgemäß wird ein

wasserlösliches Borat oder ein anderes geeignetes Additiv in Form einer Lösung zu dem Polysaccharidderivat hinzugefügt.

5 US-A-4 400 502 beschreibt das kontaktieren von anionischen, wasserlöslichen Celluloseethern mit einer Lösung aus Wasser, Glyoxal und Natriumtetraborat in einem Slurrymedium. US-A-4 400 502 erfordert die Anwesenheit eines Nichtlöse-
mittels für das Polysaccharidderivat, ein brennbares und umweltschädliches orga-
nisches Lösungsmittel, welches aufwändig aus dem Produkt entfernt und wieder
10 aufbereitet werden muss. Zudem sind relativ große Mengen an Natriumteraborat, nämlich mindestens 50 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile eingesetztes Glyoxal notwendig. Diesem Patent kann nicht entnommen werden, wie mit alkylgruppenhaltigen Polysaccharidderivaten zu verfahren ist, um den Gehalt an ungebundenem Glyoxal zu vermindern.

15 Die Offenlegungsschrift DE-OS 2 535 311 beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung der Dispergierbarkeit eines Celluloseethers in wässrigen Flüssigkeiten mit einem pH-Wert größer als 10 durch den Zusatz von Borsäure oder einem wasserlöslichen Borat, zusätzlich kann ein Dialdehyd, z.B. Glyoxal eingesetzt werden. Mit dem dort beschriebenen Verfahren kann eine verzögerte Löslichkeit wahlweise auch
20 ausschließlich mit Natriumtetraborat erzielt werden, während dies bei den erfindungsgemäß verwendeten Polysaccharidderivaten alleine mit einem wasserlöslichen Borat oder Borsäure nicht möglich ist. In dem genannten Patent ist beschrieben, dass die Behandlung des Celluloseäthers mit Borsäure oder Natriumtetra-
borat in einem nicht-sauren, vorzugsweise alkalischen Medium durchgeführt werden
25 muss, die Einstellung eines pH-Wertes mit einer bzw. mehreren zusätzlichen Komponenten ist jedoch nicht vorgesehen. Überraschenderweise kann nach der vorliegenden Erfindung eine verzögerte Löslichkeit auch bei einer Vermengung des Celluloseethers mit Natriumtetraboratlösung bei einem neutralen pH-Wert erreicht werden.

Der zitierten Literatur kann nicht entnommen werden, wie mit alkylgruppenhaltigen, ggf. in heißem Wasser unlöslichen Polysaccharidderivaten zu verfahren ist, um eine hohe Lösungsverzögerung bei geringem Gehalt an ungebundenem Glyoxal zu erreichen.

5

Wie viele Verbindungen aus der Klasse des Dialdehyde ist Glyoxal in hohen Mengen gesundheitsschädlich. Ein verminderter Gehalt dieser Verbindung in verzögert löslichen Celluloseethern ermöglicht daher eine verbesserte Handhabung. Darüber hinaus wäre es wünschenswert, den Anteil an ungebundenem Glyoxal in den erfindungsgemäß hergestellten Produkten so gering zu halten, dass in vielen Fällen die Kennzeichnung dieser Verbindungen mit, z.B. mit Gefahrensymbolen entfallen und die Produkte wegen ihrer verbesserten Umweltfreundlichkeit erfolgreicher vermarktet werden können. Keine der genannten Veröffentlichungen offenbart ein Verfahren zur Einstellung eines verminderten Gehaltes an ungebundenem Glyoxal in glyoxalvernetzten Polysaccharidderivaten.

15

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, den Anteil an ungebundenem Glyoxal in glyoxalbehandelten Polysaccharidderivaten abzusinken.

20

Überraschenderweise wurde gefunden, dass der Anteil des ungebundenen Glyoxals durch die Zugabe von Additiven – wie z.B. wasserlöslichen Boraten - abgesenkt werden kann, so dass in den so hergestellten Produkten im Vergleich zum Stand der Technik deutlich weniger ungebundenes Glyoxal vorhanden ist. Diese Additive bestehen aus wasserlöslichen Verbindungen, die Elemente der dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente enthalten. Aus dieser Gruppe erwiesen sich wasserlösliche Borate und Aluminiumsalze als besonders wirksam. Durch das vorgeschlagene Verfahren kann der Gehalt an ungebundenem Glyoxal im Vergleich zu den nach dem Stand der Technik erhaltenen Verfahren deutlich gesenkt werden. Somit wird ein umweltfreundlicheres und damit besser handhabbares und verkäufliches Produkt erhalten.

25

30

Unter dem Begriff „wasserlösliche Borate“ im Sinne dieser Erfindung sollen Alkalimetall- und Ammoniumsalze der Polyborsäuren, die durch die allgemeine Formel $H_{n-2}B_nO_{2n-1}$ gekennzeichnet sind, verstanden werden. Bevorzugt werden $Na_2B_4O_7$, $K_2B_4O_7$ und $(NH_4)_2B_4O_7$ verwendet, die gegebenenfalls Kristallwasser enthalten können. Salze und Ester der Orthoborsäure und Metaborsäure sind weniger geeignet.

Ein hoher Anteil an mit Alkylgruppen derivatisierten Hydroxylgruppen des Polysaccharidderivates erhöht im Allgemeinen den Anteil an ungebundenen, extrahierbaren Glyoxal. Die alkylierten Hydroxylgruppen können nicht mehr mit dem zur reversiblen Vernetzung verwendeten Dialdehyd reagieren und tragen daher zu einer Erhöhung des Anteils an ungebundenem, extrahierbarem Glyoxal bei. Daher besteht bei alkylierter Polysaccharidderivaten ein besonders großer Bedarf, den Gehalt an ungebundenem Glyoxal abzusenken. Die Reaktion zwischen dem Dialdehyd Glyoxal und den Hydroxylgruppen eines Polysaccharides oder Polysaccharidderivates ist dem Fachmann als Halbacetal- bzw. Acetalbildung bekannt (F. H. Sangsari, F. Chastrette, M. Chastrette, A. Blanc, G. Mattioda; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 109, Seite 419).

Bevorzugt werden Polysaccharidderivate verwendet, die an einer oder mehreren Hydroxylgruppen Alkylsubstituenten tragen. Alkylsubstituenten sind aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende, lineare, verzweigte oder zyklische Substituenten. Diese Substituenten sind an ein Sauerstoffatom des Polysaccharides entweder direkt oder über eine Anzahl weiterer Atome oder Molekülgruppen gebunden. Bevorzugt beinhalten diese Substituenten von einem bis zu achtzehn Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugte Alkylsubstituenten sind Methyl und Ethyl. Der Gesamtsubstitutionsgrad aller Alkylsubstituenten ist im Allgemeinen höher als 1, bevorzugt zwischen 1 und 2 und besonders bevorzugt zwischen 1,3 und 1,7. Gegebenenfalls können weitere Substituenten wie Carboxymethyl, Hydroxyethyl und Hydroxypropyl vorhanden sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Polysaccharidderivaten um Celluloseether. Beispiele für solche Celluloseether sind Methylcellulose, Methylhydroxyethyl-

cellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Methylethylcellulose, Methylethylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxy-propylcellulose, Methylhydroxyethylhydroxypropylcellulose, Ethyl-hydroxyethylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose, Ethylcarboxy-methylcellulose, Propylcellulose, Isopropylcellulose und Cyclohexylcellulose.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung werden solche Polysaccharidderivate verwendet, die in siedendem Wasser unlöslich sind, unabhängig von der Art der Substituenten. Ein Beispiel für ein solches Polysaccharidderivat ist Hydroxypropylcellulose.

Die Menge an ungebundenem Glyoxal kann durch Extraktion des Celluloseethers mit einem Lösungsmittel nachgewiesen werden. Geeignete Lösungsmittel lösen das ungebundene Glyoxal, aber nicht den zu untersuchenden Celluloseether, also z.B. Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran. In dem Extrakt wird das Glyoxal nach einer Derivatisierung photometrisch nachgewiesen.

Analyseverfahren für Glyoxal sind z.B. in folgendem Artikel beschrieben: E. Sawicki, T. R. Hauser und R. Wilson, „A Comparison of Methods for Spot Test Detection and Spectrophotometric Determination of Glyoxal“, Analytical Chemistry, Band 34 (4), [1964], Seiten 505-508. Photometrische Verfahren sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, z.B: Lange u. Vejdelek, Photometrische Analyse, Verlag Chemie, Weinheim 1980.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform werden dem Polysaccharidderivat neben Glyoxal mit oder getrennt von den beschriebenen Additiven eine oder mehrere Komponenten zugegeben, die den pH-Wert in gewünschter Weise beeinflussen. Auf diese Weise kann vermieden werden, dass sich durch eine hohe Menge eines basischen, Glyoxal-bindenden Additives ein zu hoher pH-Wert einstellt. Ein solcher pH-Wert führt zu einer beschleunigten Lösung des Polysaccharidderivates, die in vielen Anwendungen unerwünscht ist. Ebenfalls kann vermieden werden, dass durch

einen zu niedrigen pH-Wert ein Molekulargewichts- und damit Viskositätsabbau eintritt.

5 Darüber hinaus kann durch die Einstellung des pH-Wertes zur Vernetzung des Celluloseethers eine technische Glyoxallösung verwendet werden, die oftmals Anteile von Glyoxylsäure enthält und somit ohne diese Zusätze zum Viskositätsabbau der Celluloseether und damit zu einer verminderten Lagerstabilität führen würde.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform werden Citronensäure oder deren Salze in Kombination mit wasserlöslichen Aluminiumsalzen eingesetzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird pro mol des wasserlöslichen Aluminiumsalzes mindestens ein mol tri-Natriumcitrat eingesetzt, so dass das Aluminium-Kation in Lösung vollständig komplexiert wird und nicht mit weiteren z.B. in einer Zubereitung enthaltenen Bestandteilen in unerwünschter Weise wechselwirkt.

15

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Phosphorsäure oder deren Salze in Kombination mit wasserlöslichen Boraten eingesetzt, um den gewünschten pH-Wert einzustellen. Grundsätzlich sind alle Verbindungen, die den pH-Wert einer wässrigen Lösung zu erhöhen oder – je nach Erfordernis - abzusenken vermögen für den Zweck der Einstellung des gewünschten pH geeignet.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Absenkung des ungebundenen Glyoxals in glyoxalvernetzten Polysaccharidderivaten.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein Verfahren zur Absenkung des ungebundenen Glyoxals in glyoxalbehandelten Polysaccharidderivaten, dadurch gekennzeichnet, dass man

30 a) das Polysaccharidderivat mit einer wässrigen Lösung ein oder mehrerer wasserlöslicher Aluminiumsalze oder eines oder mehrerer wasserlöslicher

Borate oder einer Kombination aus einem oder mehreren Aluminiumsalzen und einem oder mehreren wasserlöslichen Boraten, wobei die Lösung zur Einstellung des pH-Wertes noch Puffersubstanzen enthält mischt, bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 20 und 70°C und anschließend

5

b) trocknet.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht demnach darin, dem Polysaccharidderivat eine wässrige Lösung aus Glyoxal und einem Additiv, bestehend aus einem wasserlöslichen Aluminiumsalz oder einem wasserlöslichen Borat, bevorzugt Natriumtetraborat sowie optional einer weiteren Komponente zur Einstellung eines gewünschten pH-Wertes zuzugeben. Das Additiv senkt den Anteil an extrahierbarem, ungebundenem Glyoxal deutlich ab. Falls gewünscht, kann mit der dritten Komponente, die aus einem Gemisch verschiedener Substanzen bestehen kann, der pH-Wert je nach den Erfordernissen der Anwendung eingestellt werden. In den meisten Anwendungen ist ein pH-Wert von 8 oder höher nicht erwünscht, da die Lösungsverzögerung dann zu gering ist, um das Polymer klumpenfrei in Lösung zu bringen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann dieser Nachteil vermieden werden.

10

15

20

Bevorzugt wird das Glyoxal in Form einer 40 Gewichtsprozentigen wässrigen Lösung eingesetzt.

25

Bevorzugt werden Glyoxal in Form einer 40 Gewichtsprozentigen wässrigen Lösung, ein oder mehrere wasserlösliche Borate und eine oder mehrere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes in Wasser gelöst und dann dem Polysaccharidderivat zugegeben.

30

Bevorzugt wird ein nach der Heißwasserwäsche erhaltener wasserfeuchter Filterkuchen mit einem Trockensubstanzgehalt von 40 – 60 % eingesetzt. Dieser Filterkuchen wird bevorzugt mit einer Lösung aus Glyoxal, wasserlöslichem Borat sowie Puffersubstanz und gegebenenfalls Wasser besprüht während er in Bewegung ge-

halten wird und anschließend getrocknet und gemahlen oder einer Mahltrocknung unterworfen.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der Filterkuchen mit einer Lösung aus Glyoxal, wasserlöslichem Aluminiumsalz und Puffersubstanz sowie gegebenenfalls Wasser besprüht.

10 Die zum Drehfilterkuchen gegebene Glyoxalmenge beträgt bevorzugt mindestens 0,4 Gewichtsprozent, bezogen auf die Masse des getrockneten und gemahlenen Polysaccharidderivates, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 1 Gewichtsprozent.

15 Die Menge an wasserlöslichem Teraborat oder wasserlöslichem Aluminiumsalz, bezogen auf die trockenen Substanzen, beträgt bevorzugt weniger als 0,5 Gewichtsteile pro 1 Gewichtsteil Glyoxal, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 0,3 Gewichtsteile pro 1 Gewichtsteil Glyoxal.

20 Die Lösungsverzögerung kann mit einem Rheometer bestimmt werden, das in der Lage ist die Schubspannung in Abhängigkeit von der Zeit zu messen. Die Messung beginnt mit dem Einstreuen des Celluloseethers in das vorgelegte Wasser. Die so erhaltenen Messwerte werden in ein Diagramm eingetragen, so dass eine S-förmige Kurve entsteht, welche die Schubspannung in Abhängigkeit von der Zeit wiedergibt. Durch den Wendepunkt der Kurve wird eine Tangente gelegt, deren Schnittpunkt mit der Zeit-Achse (X-Achse) die Lösungsverzögerung wiedergibt.

Beispiele

Die Viskositäten wurden bei einer Temperatur von 20°C an einer Lösung von 2 Gew.-% des behandelten lufttrockenen Polysaccharidderivates in destilliertem Wasser bestimmt. Als Messgerät wurde ein Rotovisko VT 550, Hersteller: Fa. Haake, ausgerüstet mit einem Rotor MVII und einem Messbecher MV des gleichen Herstellers, verwendet. Das Schergefälle betrug $2,55 \text{ s}^{-1}$.

Der angegebene pH-Wert wurde an einer Lösung einer Lösung von 2 Gew.-% des behandelten lufttrockenen Polysaccharidderivates in destilliertem Wasser unter Verwendung einer Einstabmesskette elektrometrisch bestimmt.

Glyoxal wurde in Form einer 40 %-igen wässrigen Lösung eingesetzt.

Zur Messung des ungebundenen Glyoxals wurden 200 mg lufttrockener, gemahlener und getrockneter Celluloseether in einer Injektionsflasche mit 10 mL Terahydrofuran bei niedriger Drehfrequenz über vier Stunden in einem Überkopfmischer extrahiert. Der so erhaltene Extrakt wurde nach Derivatisierung mit para-Nitrophenylhydrazin unter basischen Bedingungen, wie in E. Sawicki, T. R. Hauser und R. Wilson, „A Comparison of Methods for Spot Test Detection and Spectrophotometric Determination of Glyoxal“, Analytical Chemistry, Band 34 (4), [1964], Seiten 505-508 beschrieben, zur photometrischen Analyse des Glyoxals eingesetzt.

Der DS (M) gibt die durchschnittliche Substitution einer Anhydroglukose – Einheit durch Methyl-Substituenten an. Substitution durch Reagenzien, die eine weitere Hydroxylgruppe bilden, wird durch den molaren Substitutionsgrad (MS) charakterisiert. Der MS(HE) gibt die durchschnittliche Zahl der Hydroxyethylgruppen pro Anhydroglukose – Einheit wieder und kann, da an jeder Anhydroglukose – Einheit mehr als drei Hydroxyethylgruppen gebunden sein können, größer als drei sein.

Die Bestimmung des DS und MS erfolgt nach der dem Fachmann bekannten Zeisel-Methode, beschrieben z.B. in P. W. Morgan, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18** (1946) 500 - 504 und R. U. Lemieux, C. B. Purves, *Can. J. Res. Sect. B* **25** (1947) 485 - 489.

- 5 Die angegebenen Lösungsverzögerungen wurden mit einem Rheometer der Firma Haake (VT 550) bei 23°C in wässriger Lösung, pH 6,6, gemessen.

Die in den Beispielen angegebenen Einsatzmengen an MHEC, Aluminiumsulfat, Magnesiumsulfat, Citronensäure, Natriumtetraborat, di-Natriumhydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat beziehen sich auf wasserfreie Trockensubstanz. Verwendet wurde wasserfeuchte Methylhydroxyethylcellulose [MHEC] mit einem Trockensubstanzgehalt von 45 - 55 %, Aluminiumsulfat Hexadecahydrat $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}]$, Magnesiumsulfat Heptahydrat $[\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}]$, Citronensäuremonohydrat, Natriumtetraborat Decahydrat $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}]$, di-Natriumhydrogenphosphat Dihydrat $[\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ und Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat $[\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$. Glyoxal wurde als wässrige Lösung mit einem Glyoxalgehalt von 40 Gewichtsprozent eingesetzt.

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich Angaben zu Gewichtsprozenten auf die Gesamtmenge.

Beispiel 1

Wasserfeuchte Methylhydroxyethylcellulose (2500 g Trockensubstanz), gekennzeichnet durch einen durchschnittlichen Substitutionsgrad DS (M) von 1,76 (Durchschnittliche Anzahl der Methylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit), und einen
5 molaren Substitutionsgrad MS (HE) von 0,32 (Durchschnittliche Zahl der Hydroxyethylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit), Viskosität 39000 mPa*s (2 %-ige Lösung in Wasser), wird in einem Mischer vorgelegt und dort mit einer wässrigen Lösung aus Glyoxal, Wasser und Aluminiumsulfat vermengt. Die Lösung enthält zusätzlich
10 einen Citratpuffer, hergestellt aus Citronensäure und Natronlauge. Nach der Zugabe der Reagenzien wird über 90 min. bei einer Innentemperatur von 55°C gemischt.

Anschließend wird die feuchte MHEC in einem Umlufttrockenschrank bei 55°C getrocknet und in einer Labor-Siebkorbmühle mit einem Siebeinsatz der Maschenweite
15 500 µm gemahlen.

Versuch Nr.		1A (Vergleich)	1B	1C	1D
MHEC	g	2500	2500	2500	2500
Wasser	g	241,4	239,3	299,5	297,4
Glyoxallösung (40 Gew-% in Wasser)	ml	55	55	55	55
Alumiumsulfat	g	-	2,5	5,0	7,5
Citronensäure	g	-	1,41	2,81	4,22
NaOH (1n)	ml	1,6	47,6	92,8	145,4
Lösungsverzögerung	min	21	20,5	20,5	17,5
Glyoxal, ungebunden	Gew.- %	0,13	0,13	0,11	0,09
pH-Wert		5,5	4,8	4,6	3,6

Beispiel 2

- 5 Wasserfeuchte Methylhydroxyethylcellulose (200 g Trockensubstanz), gekennzeichnet durch DS (Methyl) = 1,78 und MS (Hydroxyethyl) = 0,42, Viskosität 3500 mPa*s (2 %-ige Lösung in Wasser), wird mit Wasser, Glyoxal und entweder I) Natriumdihydrogenphosphat oder II) Natriumdihydrogenphosphat und Natriumtetraborat in einer handelsüblichen Küchenmaschine der Fa. Bosch Typ UM4EV2B vermengt, als
- 10 Rührwerkzeug dient ein im Lieferumfang enthaltener Knethaken. Die Mischzeit beträgt 45 Minuten. Anschließend wird die feuchte MHEC in einem Umlufttrockenschrank bei 55°C getrocknet und in einer Labor-Siebkorbmühle mit einem Siebeinsatz der Maschenweite 500 µm gemahlen.

Versuch		2A (Vergleich)	2B	2C (Vergleich)	2D
MHEC	g	200	200	200	200
Wasser	g	10,2	9,7	9,3	8,8
Natriumtetraborat	g	0	0,6	0	0,6
NaH ₂ PO ₄	g	1,2	1,2	1,2	1,2
Glyoxallösung (40 Gew.-% in Wasser) ml		4,4	4,4	5,6	5,6
Glyoxal, ungebunden	Gew.-%	0,17	0,12	0,23	0,16
Lösungsverzögerung	min	15,5	12,5	17	15
pH-Wert		5,8	7,7	5,5	7,7

Beispiel 3

- 5 Wasserfeuchte Methylhydroxyethylcellulose (200 g Trockensubstanz), gekennzeichnet durch DS (Methyl) = 1,76 und MS (Hydroxyethyl) = 0,32, Viskosität 680 mPa*s (2 %-ige Lösung in Wasser), wird mit Wasser, Glyoxal und entweder I) Natriumdihydrogenphosphat und Natriumtetraborat oder II) Natriumdihydrogenphosphat (Vergleichsprobe) wie in Beispiel 2 beschrieben behandelt, getrocknet und gemahlen.

Ansatz-Nr.:		3A	3B (Vergleich)
MHEC	g	200	200
Wasser	g	23,7	24,3
Natriumtetraborat	g	0,6	-
NaH ₂ PO ₄	g	1,2	1,2
Glyoxal (40 Gew.-% in Wasser)	ml	5,6	5,6
Lösungsverzögerung	min	13	10,5
Glyoxal, ungebunden	Gew.-%	0,13	0,22
pH-Wert		7,6	6,0

Beispiel 4

- 5 Methylhydroxyethylcellulose (200 g Trockensubstanz), gekennzeichnet durch DS (Methyl) = 1,75 und MS (Hydroxyethyl) = 0,32, Viskosität 15000 mPa*s (2 %-ige Lösung in Wasser), wird mit Wasser, Glyoxal und entweder I) Natriumdihydrogenphosphat und Natriumtetraborat oder II) keinen erfindungsgemäßen Additiven, wie in Beispiel 2 beschrieben behandelt, getrocknet und gemahlen.

Ansatz-Nr.:		4A	4B (Vergleich)
MHEC	g	200	200
Wasser	g	32,9	33,4
di-Natriumtetraborat	g	0,6	---
NaH ₂ PO ₄	g	0,6	---
Glyoxal (40 Gew.-% in Wasser)	ml	4,4	4,4
Lösungsverzögerung	min	12,5	14
Glyoxal, ungebunden	Gew.-%	0,07	0,19
pH-Wert		8,1	5,3

Beispiel 5

- 5 Methylhydroxyethylcellulose (2500 g Trockensubstanz), gekennzeichnet durch DS (Methyl) von 1,57 und MS (HE) von 0,27, Viskosität 30000 mPa*s (2 %-ige Lösung in Wasser), wird in einem Mischer vorgelegt und dort mit Wasser, einem Puffergemisch bestehend aus Natriumdihydrogenphosphat und di-Natriumhydrogenphosphat sowie I) Glyoxal II) Glyoxal und Natriumtetraborat oder III) Natriumtetraborat vermengt. Nach der Zugabe der Reagenzien wird über 90 min. bei einer Innentemperatur von 55°C gemischt.
- 10

Anschließend wird die feuchte MHEC in einem Umlufttrockenschrank bei 55°C getrocknet und in einer Labor-Siebkorbmühle mit einem Siebeinsatz der Maschenweite 500 µm gemahlen.

15

Ansatz-Nr.		5A (Vergleich)	5B	5C (Vergleich)
MHEC	g	2500	2500	2500
Wasser	g	420,7	414,0	455,9
Glyoxal (40 %-ige Lösung in Wasser)	ml	55	55	-
Na ₂ HPO ₄	g	4,1	4,1	4,1
NaH ₂ PO ₄	g	3,4	3,4	3,4
Natriumtetraborat	g	-	7,5	7,5
Lösungsverzögerung	min	18	15	- (klumpt sofort)
Glyoxal, ungebunden	Gew.-%	0,08	0,05	-
pH-Wert		6,6	8,2	8,8

Beispiel 6

- 5 Methylhydroxyethylcellulose (2500 g Trockensubstanz), gekennzeichnet durch DS (Methyl) = 1,75 und MS (Hydroxyethyl) = 0,32, Viskosität 20000 mPa*s (2 %-ige Lösung in Wasser), wird mit Wasser, einem Puffergemisch bestehend aus Natriumdihydrogenphosphat und di-Natriumhydrogenphosphat sowie I) keinem zusätzlichen Additiv II) Borsäure oder III) Natriumtetraborat wie in Beispiel 5 beschrieben vermengt, getrocknet und gemahlen. Zum Vergleich wird eine weitere Probe ohne
- 10 Glyoxal, d.h. nur mit Borsäure und einem Puffergemisch bestehend aus Natriumdihydrogenphosphat und di-Natriumhydrogenphosphat besprüht und getrocknet.

Versuch		6A (Vergleich)	6B (Vergleich)	6C	6D (Vergleich)
MHEC	g	200	200	200	200
Glyoxal					-
(40 Gew.-% in Wasser)	ml	4,4	4,4	4,4	
Additiv		-	Borsäure	Natrium- tetraborat	Borsäure
Additivmenge	g	0	0,6	0,6	0,6
Na ₂ HPO ₄	g	0,328	0,328	0,328	0,328
NaH ₂ PO ₄	g	0,272	0,272	0,272	0,272
Lösungsverzögerung	min	21,5	20,5	15,6	- (klumpt sofort)
Glyoxal, ungebunden	Gew.-%	0,16	0,15	0,10	-
pH-Wert		6,6	7,2	8,3	7,4

Patentansprüche

1. Glyoxalbehandelte Polysaccharidderivate, dadurch gekennzeichnet dass diese zur Absenkung des ungebundenen Glyoxals mit einer wässrigen Lösung aus einem oder mehreren wasserlöslichen Aluminiumsalzen oder einem oder mehreren wasserlöslichen Boraten oder einer Kombination aus einem oder mehreren wasserlöslichen Aluminiumsalzen und einem oder mehreren wasserlöslichen Boraten sowie gegebenenfalls zur Einstellung des pH-Wertes geeigneten Puffersubstanzen behandelt und getrocknet wurden.
2. Glyoxalbehandelte Polysaccharidderivate nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert einer 2 %-igen Lösung des Polysaccharidderivates zwischen 4 und 8 liegt.
3. Glyoxalbehandelte Polysaccharidderivate nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass das Polysaccharidderivat mit mehr als 0,4 Gew.-% Glyoxal, bezogen auf das Polysaccharidderivat, behandelt wurde.
4. Glyoxalbehandelte Polysaccharidderivate nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass Verhältnis wasserlöslichem Borat zu Glyoxal kleiner als 0,5 : 1 ist, bezogen auf das eingesetzte Gewicht der beiden Substanzen.
5. Glyoxalbehandelte Polysaccharidderivate nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass der Anteil des extrahierbaren, ungebundenen Glyoxals weniger als 0,1 Gew.-% beträgt.
6. Glyoxalbehandelte Polysaccharidderivate nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass das Polysaccharidderivat ein Celluloseether ist.

7. Glyoxalbehandelte Polysaccharidderivate nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass das Polysaccharidderivat Alkylgruppen beinhaltet.

5

8. Glyoxalbehandelte Polysaccharidderivate nach einem oder mehreren der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet dass das Polysaccharidderivat aus Methylhydroxyethylcellulose oder Methylhydroxypropylcellulose oder Methylcellulose oder Mischungen dieser Substanzen besteht.

10

9. Verfahren zur Absenkung des ungebundenen Glyoxals in glyoxalbehandelten Polysaccharidderivaten, dadurch gekennzeichnet, dass man

15

- a) das Polysaccharidderivat mit einer wässrigen Lösung ein oder mehrerer wasserlöslicher Aluminiumsalze oder eines oder mehrerer wasserlöslicher Borate oder einer Kombination aus einem oder mehreren Aluminiumsalzen und einem oder mehreren wasserlöslichen Boraten, wobei die Lösung zur Einstellung des pH-Wertes noch Puffersubstanzen enthält, bei einer Temperatur zwischen 20 und 70°C mischt und anschließend

20

- b) trocknet.

25

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Puffersubstanz ein oder mehrere Salze der Citronensäure oder ein oder mehrere Salze der Phosphorsäure eingesetzt werden.

**Wasserdispergierbare Polysaccharidderivate mit vermindertem Glyoxalgehalt
und ein Verfahren zur Absenkung des Glyoxalgehalts in glyoxalvernetzten Polysaccharidderivaten**

Z u s a m m e n f a s s u n g

Beschrieben werden Glyoxalbehandelte Polysaccharidderivate, welche zur Absenkung des ungebundenen Glyoxals mit einer wässrigen Lösung aus einem oder mehreren wasserlöslichen Aluminiumsalzen oder einem oder mehreren wasserlöslichen Boraten oder einer Kombination aus einem oder mehreren wasserlöslichen Aluminiumsalzen und einem oder mehreren wasserlöslichen Boraten sowie gegebenenfalls zur Einstellung des pH-Wertes geeigneten Puffersubstanzen behandelt und getrocknet wurden.

Ebenfalls beschrieben wird ein Verfahren zur Absenkung des Gehalts an ungebundenen Glyoxal in glyoxalbehandelten Polysaccharidderivaten.